

(9)

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-172742  
(43)Date of publication of application : 18.06.2002

(51)Int.CI. B32B 27/28  
B32B 27/34

(21)Application number : 2000-372882 (71)Applicant : UNITIKA LTD  
(22)Date of filing : 07.12.2000 (72)Inventor : TANAKA JUNICHI  
KAWAKITA SHUNICHI  
KIMURA KIYOHIDE

## (54) BIAXIALLY STRETCHED LAMINATED FILM

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polyamide double-layered film improved in aroma retentivity.

SOLUTION: A biaxially stretched laminated film consists of at least three layers, that is, an X-layer comprising a saponified ethylene/vinyl acetate copolymer, a Y-layer comprising an aliphatic polyamide and a Z-layer consisting of 20-80 mass % of a xylidene type polyamide and 20-80 mass % of an aliphatic polyamide.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-172742

(P 2 0 0 2 - 1 7 2 7 4 2 A)

(43) 公開日 平成14年6月18日(2002.6.18)

(51) Int. C1.<sup>7</sup>  
B32B 27/28  
27/34

識別記号  
102

F I  
B32B 27/28  
27/34

テーマコード (参考)  
4F100

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願2000-372882 (P 2000-372882)

(22) 出願日

平成12年12月7日 (2000.12.7)

(71) 出願人 000004503

ユニチカ株式会社

兵庫県尼崎市東本町1丁目50番地

(72) 発明者 田中 淳一

京都府宇治市宇治樋ノ尻31-3 ユニチカ  
株式会社宇治プラスチック工場内

(72) 発明者 川北 俊一

京都府宇治市宇治樋ノ尻31-3 ユニチカ  
株式会社宇治プラスチック工場内

(72) 発明者 木村 清秀

京都府宇治市宇治樋ノ尻31-3 ユニチカ  
株式会社宇治プラスチック工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】二軸延伸積層フィルム

(57) 【要約】

【課題】 保香性が改良されたポリアミド系複層フィルムを提供する。

【解決手段】 エチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物(EVOH)からなるX層、脂肪族ポリアミドからなるY層、キシリレン系ポリアミド20~80質量%と脂肪族ポリアミド20~80質量%よりなるZ層を有する、少なくとも3層からなる二軸延伸積層フィルム。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物(EVOH)からなるX層、脂肪族ポリアミドからなるY層、キシリレン系ポリアミド20~80質量%と脂肪族ポリアミド20~80質量%よりなるZ層を有する、少なくとも3層からなる二軸延伸積層フィルム。

【請求項2】 X層がタルクを5~15質量%含有する請求項1に記載の二軸延伸積層フィルム。

【請求項3】 層構成がY/Z/X/Z/Yである請求項1又は請求項2に記載の二軸延伸積層フィルム。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はポリアミド系積層フィルムに関し、ポリアミドフィルムの優れた耐ピンホール性とEVOHフィルムの持つ優れたガスバリア性とを併せ持ち、さらに優れた保香性を有して、食品、医薬品等の包装材料に好適なポリアミド系積層フィルムに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 ポリアミドフィルムとEVOHフィルムからなる積層フィルムは、ポリアミドフィルムの優れた耐ピンホール性、透明性、寸法安定性と、EVOHフィルムの優れたガスバリア性を併せ持ち、食品、医薬品などの包装材料として用いられている。しかしながら、この積層フィルムは、優れた酸素遮断性を有する一方、保香性については決して満足できるレベルではなく、ドレッシングや醤油あるいは味噌等、臭いの強い物を内容物として包装した場合、僅か数日にて臭いが洩れだすという問題があり、用途に制限を受けることが多かった。また、この積層フィルムは、ポリアミド単層フィルムに比べ、強度が弱く、低温下での屈曲や衝撃等に対する耐ピンホール性が不十分であるため、落下や、外部からあるいは内容物による突き刺しの結果生じるピンホールが原因で、内容物の漏れ出しなどのトラブルが発生する場合があり、包装材料として機能的に十分満足できるものではなかった。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の課題は、保香性、ガスバリア性および耐ピンホール性を兼ね備えたポリアミド系積層フィルムを提供することにある。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記課題を解決するため銳意検討した結果、EVOH層と脂肪族ポリアミド層とからなる積層フィルムにおいて、キシリレン系ポリアミドと脂肪族ポリアミドよりなる層を積層することによって、優れた保香性、ガスバリア性および耐ピンホール性を有する積層フィルムを提供できることを見出し、本発明を完成した。すなわち、本発明の要旨は次のとおりである。

## 【0005】 (1) エチレン-酢酸ビニル共重合体けん

化物(EVOH)からなるX層、脂肪族ポリアミドからなるY層、キシリレン系ポリアミド20~80質量%と脂肪族ポリアミド20~80質量%よりなるZ層を有する、少なくとも3層からなる二軸延伸積層フィルム。

(2) X層がタルクを5~15質量%含有する(1)に記載した二軸延伸積層フィルム。

(3) 層構成がY/Z/X/Z/Yである(1)又は(2)に記載した二軸延伸積層フィルム。

## 【0006】

10 【発明の実施の形態】 次に本発明を詳細に説明する。本発明において、X層はエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物(EVOH)からなる。EVOHは、エチレン成分の含有率が25~35モル%、また、酢酸ビニルのけん化度が96モル%以上、さらに99モル%以上であるものが、ガスバリア性や強度が優れており好ましい。エチレン成分の含有率が25モル%未満ではゲルが生成しやすく、また35モル%を超えると、得られるフィルムの強度やガスバリア性等の特性が低下し好ましくない。

20 【0007】 本発明において、X層のEVOHにタルクを添加することが好ましい。タルクの添加により、保香性やガスバリア性ならびに耐ピンホールが改良される。タルクの平均粒径は1.3μm未満が好ましい。粒径が大きくなるに従いフィルムの透明性が損なわれ外観上、問題になることがある。EVOHへのタルクの添加量は5~15質量%、好ましくは7~13質量%である。5質量%未満の場合、ガスバリア性や保香性の改良効果が少なく、15質量%を超えた場合、フィルムの透明性やタルクの二次凝集によるフィッシュアイの増加をもたらし好ましくない。

30 【0008】 また、X層のEVOHには、さらに耐ピンホール性を向上させる目的で、エチレン-酢酸ビニル系共重合体、オレフィン-不飽和カルボン酸共重合体またはその金属塩を添加してもよい。

40 【0009】 本発明において、Y層とZ層の構成成分である脂肪族ポリアミドとは、その分子内にアミド結合(-CONH-)を有する溶融成形可能な熱可塑性樹脂であり、ポリカラミド(ナイロン6)、ポリヘキサメチレンアジパミド(ナイロン66)、ポリヘキサメチレンセバカミド(ナイロン610)、ポリアミノウンデカミド(ナイロン11)、ポリラウリルアミド(ナイロン12)および、これらの共重合体、混合物等が挙げられるが、特にナイロン6が好ましい。

【0010】 また、Y層の脂肪族ポリアミドには、フィルムの性能を損なわない範囲においてタルク、シリカ、アルミナ、マグネシア、炭酸カルシウム、エチレンビスステアリルアミド、ステアリン酸カルシウム等の滑剤や、顔料、熱安定剤、酸化防止剤、耐候剤、難燃剤、可塑剤、離型剤を配合することもできる。

【0011】 本発明において、Z層の構成成分であるキ

シリレン系ポリアミドの代表的な例として、ポリメタキシリレンアジパミド、ポリメタキシリレンセバカミド、ポリメタキシリレンスペラミド、ポリパラキシリレンアジパミドおよび、これらの共重合体、混合物が挙げられるが中でもポリメタキシリレンアジパミドが好ましい。

【0012】本発明において、Z層は、キシリレン系ポリアミド20～80質量%と脂肪族ポリアミド20～80質量%から構成される必要がある。キシリレン系ポリアミドの含有量が20%未満であると、得られるフィルムの保香性改良効果が充分でなく、80%を超えると脂肪族ポリアミド層との層間接着力が低下する。

【0013】本発明の二軸延伸積層フィルムは、X層、Y層、Z層の少なくとも3種の層から構成されることが必要であるが、用途、目的に応じて層構成を変更してもよい。

【0014】代表的な層構成としては、得られる積層フィルムの強度・ガスバリア性等の物性や、フィルム製造時のフィルム破断やEVOHの吸水性に起因するトラブルを回避するために、EVOHからなるX層を外部表面層としないほうが望ましく、Y/Z/X/Z/Yの5層構成が好適である。

【0015】本発明において、未延伸積層フィルムの製膜方法としては、各層を構成する数種の樹脂を別々の押出機内で溶融し、フィードブロック内で多層構造に重ね合わせた後、ダイスより押出す方法（モノマニホールドタイプ）や、溶融した数種の樹脂をダイス中にて多層構造に重ね合わせて押出すマルチマニホールド法等を用いることができるが、各層の厚み精度が高いことからマルチマニホールド法が好ましい。ダイスより共押出した後、冷却ロール上で急冷することにより未延伸積層フィルムが得られる。

【0016】未延伸積層フィルムの延伸方法としては、フラット式逐次二軸延伸、フラット式同時二軸延伸、チューブラ法等の方法を用いることができるが、フィルム厚み精度が良く、フィルム巾方向の物性が均一であることからフラット式同時二軸延伸法が最適である。

【0017】フラット式同時二軸延伸法では、未延伸積層フィルムを温調した温水槽において含水処理した後、フィルムの端部をクリップで把持して温度80～200℃で、縦横それぞれ2.5～4倍程度の延伸倍率で同時二軸延伸し、フィルム幅方向に3～8%の弛緩率で温度180～220℃で熱処理することにより、所望の厚みの二軸延伸積層フィルムを得ることができる。

【0018】本発明の二軸延伸積層フィルムの厚みは特に限定されないが、フレキシブルな包材として使用する場合、通常10～50μmの厚みとされる。厚みが薄いと耐ピンホール性とガスバリア性・保香性の両立が困難となり、厚みが厚いと透明性や耐屈曲疲労性が悪化する。

【0019】

【実施例】次に、実施例により、本発明をさらに具体的に説明する。なお、実施例および比較例の評価に用いた原料および測定方法は次のとおりである。

【0020】(1) 原料

ポリ-ε-カプラミド（ナイロン6）：ユニチカ社製  
A1030BRF

ポリメタキシリレンアジパミド（MXD6）：三菱ガス化学社製 MXナイロン6011  
EVOH：クラレ社製 エバールE P-F101BZ  
(エチレン共重合率32モル%)

タルク：日本タルク社製 スーパータルクSG-2000

【0021】(2) 測定法

①保香性

二軸延伸積層フィルムに、接着剤/LLDPE(50μm)を積層し、そのフィルムを用いてドレッシング、醤油を充填した小袋（外寸80mm×80mmの3方袋）を製袋した。この小袋を100mlの試薬瓶に入れて20℃65%RH雰囲気下において保管し、経時毎に官能試験により臭気洩れの有無を確認した。評価基準は以下のとおりとした。

×：10日後、臭気洩れ確認

△：20日後、臭気洩れ確認

○：20日後、臭気洩れ無し

【0022】②酸素透過度

Modern Control社製のOX-TRAN2/20を使用し、20℃、85%RHの条件で測定した。（単位：m1/(m²·day·MPa)/(1枚厚み)

【0023】③耐屈曲ピンホール性

30 MIL-B-131Fに示されるFed. Test Method Std. 101CのMethod 2017に従い、12インチ×8インチのサンプルを直径3.5インチの円筒状に把持し、初期把持間隔7インチ、最大屈曲時の把持間隔1インチとして、いわゆるゲルボスター（理学工業社製）で5℃の条件下で500回屈曲を与えた後のピンホール数により評価した。

【0024】④層間剥離強力

幅15mmの積層フィルム端部を界面で剥離した後、20℃、65%RH雰囲気中で、島津製作所社製オートグラフを用い、Tピール法にて剥離速度300mm/分の条件で剥離強力を測定した。

【0025】実施例1

EVOHに対しタルクを10質量%の割合にて添加し、210℃に設定した2軸押出機にて溶融混練しペレット化した。またナイロン6を30質量%とMXD6を70質量%を混合したものを、270℃に設定した2軸押出機にて溶融混練し、ペレットを得た。次いで、3種5層用共押出Tダイを用いて、第1押出機よりナイロン6を250℃で押し出し（Y層）、第2押出機よりタルク含有EVOHペレットを、温度215℃で押し出し（X層）、第3押出機よりナイロン6とMXD6の混合ペレットを

それぞれ押出し（Z層）、マルチマニホールドタイプのダイスにてY/Z/X/Z/Yの順に積層したフィルムを、表面温度18℃に温調した冷却ドラム上に密着させて急冷し、各層の厚みがY/Z/X/Z/Y=45/5/50/5/45μmで総厚み150μmの未延伸積層フィルムを得た。得られた未延伸積層フィルムを60℃に温調した温水槽に導き、90秒間の吸水処理を施した後、同時二軸延伸し、厚さ15μmの二軸延伸積層フィルムを得た。なお延伸条件は温度175℃にて縦方向に3倍、横方向に3.3倍であり、熱処理条件は、温度210℃、弛緩率5%である。

## 【0026】実施例2

EVOHへのタルクを無添加とした以外は、実施例1と同様の方法で押出し、延伸し、厚さ15μmの二軸延伸積層フィルムを得た。

## 【0027】実施例3

Z層のナイロン6とMXD6の混合比を変更した以外は、実施例1と同様の方法で押出し、延伸し、厚さ15

μmの二軸延伸積層フィルムを得た。

## 【0028】比較例1

第3押出機にナイロン6とMXD6の混合ペレットを投入せず、代わりにナイロン6のみを投入すること以外は、実施例2と同様の方法で押出し、延伸し、厚さ15μmの二軸延伸積層フィルムを得た。

## 【0029】比較例2

第3押出機に投入するペレットをMXD6のみとした以外は、実施例1と同様の方法で押出、延伸し、厚さ15μmの二軸延伸積層フィルムを得た。

## 【0030】比較例3

第3押出機に投入するペレットのナイロン6とMXD6の混合比率を変えた以外は、実施例1と同様の方法で押出、延伸し、厚さ15μmの二軸延伸積層フィルムを得た。

## 【0031】

## 【表1】

		Z層組成比 (質量%) ナイロン6/MXD6	X層 タルク添加量 (質量%)	耐屈曲 ピンホール性 (個数)	酸素透過度 (*1)	層間剥離 強力 (N/cm)	保香性	
実 施 例	1	30/70	10	8	27	2.4	○	○
	2	30/70	0	22	55	2.5	△	△
	3	70/30	10	9	28	2.7	△	○
比 較 例	1	100/0	0	20	60	2.7	×	×
	2	0/100	10	12	20	0.3	○	○
	3	90/10	10	19	57	2.1	×	△

\*1 単位 m<sup>1</sup> / (m<sup>2</sup> · day · MPa) / (1枚厚み)

未延伸フィルムの厚み構成は全て45/5/50/5/45μm (Y/Z/X/Z/Y)

【0032】表1に示したように、ナイロン6とMXD6を混合した中間層を設けたフィルムは保香性が改良されており、層間剥離強度の低下も殆どない。また、実施例1のようにEVOH層にタルクを特定量含有させることで保香性が更に向上し、バリア性能や耐ピンホール性も向上する。これに対し、比較例1は、MXD6を含有した中間層を設けず、かつEVOHにタルクを含有させなかったため、保香性が低く、僅か10日後で臭気洩れが生じた。比較例2は優れた保香性を示すが、ナイロン6とMXD6の接着性が悪いため、層間剥離強度が著しく低下しており実用には不充分である。比較例3はEVOH中へのタルクの添加により保香性は向上しているが中間層中のMXD6の添加が低く、充分な保香性改良効果が得られていない。

## 【0033】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、ポリアミドフィルムの優れた強度、寸法安定性とEVOHの優れたガスバリア性を有し、キシリレン系ポリアミドを含有した層を設けることで保香性が改善されたフィルムを得ることができる。また本発明によると、EVOHに所定範囲の量のタルクを含有させることで、フィルムの強度を損なったり、原料コストを上げることなく、更に保香性やガスバリア性ならびに耐ピンホールが改善されたフィルムを得ることが可能となり、これまで制限されていたガスバリア性積層フィルムの使用範囲が大きく広がる。したがって、本発明により製造された積層フィルムの産業上の利用価値は極めて高い。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4F100 AC10C AC10E AK46C AK46E  
AK48B AK48C AK48D AK48E  
AK69A AL05C AL05E BA03  
BA05 BA06 BA07 BA10A  
BA10C BA10E BA16 EJ38  
GB23 JD02 JK14 JL00 YY00C  
YY00E